

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-085665

(43)Date of publication of application : 30.03.1989

(51)Int.Cl.

A61M 5/315  
C08J 7/16

(21)Application number : 63-129841

(71)Applicant : TERUMO CORP

(22)Date of filing : 27.05.1988

(72)Inventor : ISHIKAWA KENJI  
SAWAJIMA MASANORI  
KASAI MASAOKI

(30)Priority

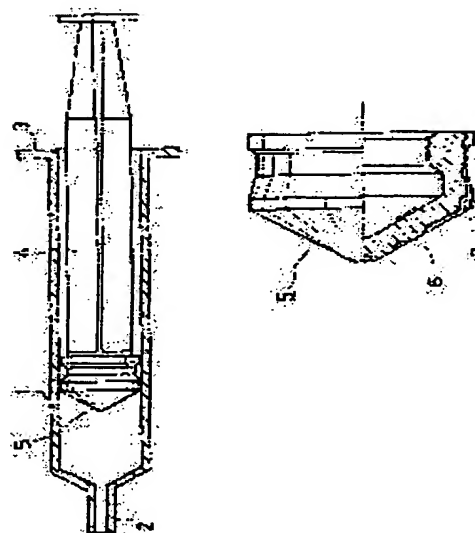
Priority number : 36215272 Priority date : 19.06.1987 Priority country : JP

## (54) MEDICAL INSTRUMENT AND ITS PREPARATION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a disposable syringe capable of being slid without using a lubricant, by placing a gasket main body having a predetermined shape composed of an elastic material under a monomer gas atmosphere and performing the low temp. plasma polymerization of a monomer to form a lubricating film.

**CONSTITUTION:** A lubricating film 7 is formed to the surface of a gasket main body 6 using low temp. plasma polymerization. That is, the gasket main body 6 is placed under a monomer gas atmosphere forming the lubricating film by polymerization and low temp. plasma is generated by applying high frequency voltage. Various active seeds are generated from the above-mentioned monomer by the action of this low temp. plasma. These active seeds are mutually reacted to perform polymerization and a lubricating polymer is formed. This polymer is bonded to and accumulated on the surface of the gasket main body 6 to form the lubricating film 7. As the most pref. monomer gas in this method, there is fluorine-containing monomer gas such as tetrafluoromethane, hexafluoromethane, trifluoromethane or pentafluoroethane.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-85665

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月30日

A 61 M 5/315  
C 08 J 7/16

7603-4C  
8720-4F

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全12頁)

⑮ 発明の名称 医療用器具及びその製法

⑯ 特 願 昭63-129841

⑰ 出 願 昭63(1988)5月27日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)6月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-152724

㉑ 発 明 者	石 川 健 次	東京都杉並区永福3丁目2番8号
㉒ 発 明 者	澤 島 正 紀	東京都渋谷区幡ヶ谷1丁目19番8号
㉓ 発 明 者	笠 井 正 秋	静岡県富士市石坂606番地の14 コーポ広見304
㉔ 出 願 人	テルモ株式会社	東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号
㉕ 代 理 人	弁理士 鈴江 武彦	外2名

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

医療用器具及びその製法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 筒状部を有する部材と、該筒状部内壁面に密接して摺動する摺動部材とを具備してなる医療用器具であって、該摺動部材が熱可塑性エラストマー層と、少なくとも該筒状内壁面と接する位置の該エラストマー層上に被覆された動摩擦係数の低い熱可塑性合成樹脂層とを具備してなることを特徴とする医療用器具。

(2) 前記熱可塑性合成樹脂の対鋼動摩擦係数が0.5以下である請求項1記載の医療用器具。

(3) 前記熱可塑性エラストマーが、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体系、スチレンーエチレンースチレンブロック共重合体系、エチレンープロピレン共重合体系、ポリエステル系、ポリウレタン系のコポリマーのうちの少なくとも一種類である請求項1記載の医療用器具。

(4) 前記熱可塑性エラストマーのJIS K-6301に

よる圧縮永久歪みが、70℃、22時間条件で60%以下である請求項1記載の医療用器具。

(5) 前記熱可塑性エラストマーのJIS K-6301による硬度が、JIS-Aで35°～85°である請求項1記載の医療用器具。

(6) 上記動摩擦係数の低い熱可塑性合成樹脂層がポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、パークロロアルコキシ側鎖含有ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニルエチレンー四フッ化エチレンコポリマー、高密度ポリエチレン、超高分子量低密度ポリエチレンあるいはこれらの少なくとも一種を含有するものである請求項1記載の医療用器具。

(7) 筒状部を有する部材シリンジの外周であり、摺動部材がシリンジのガスケットである請求項1記載の医療用器具。

(8) 筒状部を有する部材と、該筒状部内壁面に密接して摺動する摺動部材とを具備してなる医療

用器具を製造する方法であって、弾性体材料からなる所定形状の摺動部材本体をモノマーガス雰囲気下に置き、該雰囲気中にプラズマを発生させて前記モノマーの低温プラズマ重合を行うことにより、前記摺動部材本体の表面に潤滑性被膜を形成して摺動部材を得る工程と、こうして得られた摺動部材を筒状部内に挿入する工程とからなることを特徴とする医療用器具の製造方法。

(9) 前記モノマーが、フッ素含有モノマーである請求項8記載の方法。

(10) 低温プラズマ重合における反応系内の圧力が $10^{-3} \sim 10$  Torrである請求項8記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、潤滑油を用いずに組立てることができるディスポーザブルシリンジに関する。

#### 〔従来の技術〕

ディスポーザブルシリンジは、外筒および該外筒の内部に摺動自在に挿入された押子からなる。また、外筒と押子との間の気密性を維持するため

そこで従来のシリンジにおいては、これを組立てる際に、両者の接触部にシリコンオイル等の潤滑油が用いられている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、潤滑油は微量ながらシリンジの内容液に流出する。このため、例えばヒトに対する薬剤投与器具としてシリンジを用いる場合、上記潤滑油の使用は好ましいものではない。このため、潤滑油を用いなくても押子を容易に摺動させ得るディスポーザブルシリンジが求められている。

上記事情に鑑み、本発明が達成しようとする第一の課題は、潤滑油を使用せずに摺動させることができるディスポーザブルシリンジを提供することである。

また、本発明の第二の課題は、上記の課題を達成するために好適なガスケットと、その製造方法を提供することである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記第一の課題を達成するためには、シリンジの内容液に混入しない潤滑剤を使用することが適

に、押子の先端にはガスケットが設けられている。

外筒および押子の材料には、一般にポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)等が用いられている。これに対し、ガスケットとしては天然ゴム(NR)、ブチルゴム(BIIR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)等を加硫プレス成形して作製したものが用いられている。また、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)系、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)系、エチレン-プロピレン共重合体(EP)系等の熱可塑性エラストマーを射出成形して製作したガスケットも用いられている。

ところで、上記の材料からなる外筒とガスケットとを組合せた場合、両者の接触部における摩擦抵抗がかなり大きいため、そのままでは押子は全く摺動できない。のみならず、押子を外筒内に挿入してシリンジを組立てることすら極めて困難である。

切である。そこで、本発明ではガスケット表面に滑出のおそれがない潤滑加工を施すこととした。

即ち、本発明によるディスポーザブルシリンジは、一端にノズルを有し、他端が開放された合成樹脂製の外筒と、該外筒の開放端部から内部に挿入され、外筒内壁に沿って摺動自在に配置された合成樹脂製の押子と、該押子と前記外筒内面との間の気密性を保持するために押子の先端部に設けられたガスケットとを具備し、該ガスケット表面のうちの少なくとも前記外筒内面に接触する領域が潤滑性被膜で覆われていることを特徴とするものである。なお、ガスケット表面を覆う潤滑性被膜の膜厚は、一般に $30 \mu m$ 以下、好ましくは $10 \mu m$ 以下、更に好ましくは $5 \mu m$ 以下である。潤滑性薄膜の好ましい材料としては、フッ素系樹脂が挙げられる。

また、本発明によるガスケットは、シリンジ外筒の内表面に接して配設され、且つその内表面上を摺動されるガスケットであって、弾性体材料からなる所定形状のガスケット本体と、該ガスケッ

ト本体表面のうち少なくとも前記外筒内表面に接する部分を覆って形成された潤滑性被膜とを具備したことを特徴とするものである。

更に、本発明によるガスケットの製造方法は、シリンジ外筒の内表面に接して配設され、且つその内表面上を摺動されるガスケットを製造する方法であって、弾性体材料からなる所定形状のガスケット本体をモノマーガス雰囲気下に置き、該雰囲気中にプラズマを発生させて前記モノマーの低温プラズマ重合を行うことによって、前記ガスケット本体の表面に潤滑性被膜を形成することを特徴とするものである。

#### (作用)

フッ素系樹脂は、他の樹脂に比べて一般に粘着度および摩擦係数が低く、各種の摺動面や軸受などに使われていることはよく知られている。その中でもポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) は特に動摩擦係数の小さな樹脂として知られている。

ザブルシリンジを一部断面で示す図である。同図において、1は合成樹脂製の外筒である。外筒1の先端にはノズル2が形成されており、使用時には該ノズルに注射針が嵌着される。外筒1の後端は開放されており、該開放部の周縁部にはフランジ3が形成されている。外筒1の後端開放部からは、合成樹脂製の押子4が内部に挿入されており、該押子の先端にはガスケット5が設けられている。ガスケット5は外筒1の内表面に密着し、気密性が保たれている。また、ガスケット5の表面には、図示しない潤滑性薄膜が被着されている。この潤滑性薄膜によって、外筒1の内表面上でのガスケット5の良好な滑り性が付与され、押子4の摺動が可能になっている。個々の部分の詳細は次の通りである。

外筒1及び押子4の材質としては透明性、成形性に優れ、且つ耐衝撃強度の大きいものが良い。このような望ましい合成樹脂としては、例えばポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、耐衝撃性ポリスチレン、ポリカーボネート等が挙げ

本発明のシリンジでは、上記のように潤滑性に優れた樹脂で表面を被覆したガスケットを用いているため、シリンジを組み立てる際に押子を容易に外筒内に挿入できる。また、シリンジの使用に際しても、押子は何等支障なく摺動させることができる。

一方、フッ素系樹脂はシリンジ内容物中に溶解しない。従って、薬物等を人体に投与する場合の安全性を確保できる。

更に、低温プラズマ重合によりガスケット本体に被着形成されたフッ素系樹脂薄膜は、付着強度が高いため、剥離することなく使用に耐えることができる。

加えて、低温プラズマ重合によれば、ガスケット本体の表面に被着される潤滑性被膜の膜厚を容易に制御することができる。

#### (発明の実施例)

以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

第1図は、本発明の一実施例になるディスプレイ

られる。更に好ましいものとしては、ポリプロピレンまたはポリ(4-メチルペンテン-1)が挙げられる。

第2図は、ガスケット5を一部断面で拡大して示している。同図において、6はガスケット本体である。図示のように、ガスケット本体は針状の外観を有し、押子4の先端を収容して結合するための凹孔を有している。そして、その表面にはフッ素系樹脂からなる潤滑性薄膜7が被着されている。なお、フッ素系樹脂からなる潤滑性薄膜7は必ずしもガスケット本体6の全表面に施す必要はない。例えば第3図に示したように、外筒1の内表面と接触する部分にのみ被覆してあれば充分である。

ガスケット本体6としては、熱可塑性エラストマーを射出成形して製造したものを用いることができる。また、生ゴムを加硫プレス成形して製造したものを用いてもよい。熱可塑性エラストマーとしては、SBS系、SEBS系、EP系、ポリエステル系、ポリウレタン系のうち少なくとも1

つを用いることができる。好ましくは、SEBS系、EP系のうち少なくとも1つを用いる。また、加硫ゴムとしてはブチルゴム、SBR、EPR、NBR、天然ゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、フッ素ゴムのうち少なくとも1つを用いることができる。好ましくはSBR、NBR、天然ゴム、イソpreneゴムのうち少なくとも1つを用いる。

ガスケット本体6の圧縮永久歪み(JIS K-6301)は、70℃、22時間の条件で60%以下とする。好ましくは50%以下であることが望ましい。圧縮永久歪みが60%以上であると、経時的にガスケットの径が外筒内径と等しくなる様に変形が進み、ガスケットを摺動させた時にピーク部分が外筒から離れて気密性が保てなくなるからである。

また、ガスケット本体6に用いる材料のゴム硬度(JIS K-6301)は、JIS-Aで35°~85°が望ましい。85°より大きいとシリンジの組立てが困難となり、35°より小さいと摺動時に変形して摺動させにくくなるからである。更に望ましいゴム硬

度は40°~70°である。ガスケット本体6の材料に用いる熱可塑性エラストマーとしては、上記の圧縮永久歪及びゴム硬度を持つSBS系、SEBS系、EP系のコポリマーのうちの少なくとも一種類であることが望ましい。

潤滑性薄膜7の膜厚が厚すぎると、被覆された部分の硬度が高くなるため、シリンジ内の気密性が保てなくなる。従って、潤滑性薄膜7の膜厚は90μm以下、好ましくは10μm以下、更に好ましくは5μm以下とする。

また、潤滑性薄膜7は、対鋼摩擦係数が0.5以下であるのが望ましい。対鋼摩擦係数が0.5よりも大きいと、押子4の摺動抵抗値が大きくなり過ぎるためシリンジとして機能できないからである。なお、摺動抵抗値とは次のように定義される。即ち、注射針の付いていない空のシリンジの押子を、規定の速度で最大目盛りから最大目盛りの10%まで押込んだ時の抵抗値から初期値を除き、これを平均した値を言う。

また、潤滑性薄膜7のガスケット本体6の表面

6への付着強度は、莖盤目試験(JIS D-0202)で80/100~100/100であることが望ましい。更に、好ましくは95/100~100/100である。この付着強度が80/100未満であると、潤滑性薄膜7とガスケット本体6との結合力が弱いため、押子4を摺動させた時に潤滑性薄膜7がガスケット本体6から剥離するおそれがあるからである。

上記の要素を考慮した場合、潤滑性薄膜の材質としてはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、パークロロアルコキシ側鎖含有ポリテトラフルオロエチレン(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FER)、ポリフッ化ビニルエチレン-四フッ化エチレン共重合体、高密度ポリエチレン(HDPE)、超高分子量低密度ポリエチレン、あるいはこれらの少なくとも一種を含有するものが挙げられる。

上記のように構成されたディスプレイブルシリ

ンジによれば、押子を摺動させるに際し、通常の使用に差支えない摺動抵抗値を得ることができ、好適に使用することができる。なお、通常の使用に差支えない摺動抵抗値は、シリンジのサイズにもよるが押し込み速度200mm/秒で1.8kg重以下である。

次に、ガスケット5を製造する方法について説明する。ガスケット5は下記に例示するような種々の方法を用いて製造することができる。

(A) 2色射出成形機を用い、第4図に示す如く最初にポリフッ化ビニリデン、高密度ポリエチレンの如き射出成形性の良い低動摩擦係数樹脂9aを用いて潤滑性薄膜7を形成し、ついで第5図に示す如く熱可塑性エラストマー樹脂9bを用いてガスケット本体6を形成する。なお、この場合ガスケット本体6と潤滑性薄膜7との接着性を良くするため、熱可塑性エラストマー樹脂9bとして低動摩擦係数樹脂を一部混合したものを用いても良いし、又2色目の成形の前に潤滑性薄膜7の内側表面に接着剤を塗布するよう

してもよい。なお、第4図、第5図において、8a及び8bは各々金型を示す。

(B) 流れ性の悪い低動摩擦係数樹脂、例えばある種のフッ素系樹脂又は超高分子量ポリエチレンを金型に予め粉体状で塗布しておき、ついで熱可塑性エラストマーを射出成形する方法。この場合も上記(A)の方法と同様にしてガスケット本体6と潤滑性薄膜7との接着性を向上させることができる。

(C) 第7図に示すように低動摩擦係数樹脂を予めフィルム状に成形し、これを金型にて真空成形又は圧縮成形したのち、その上に熱可塑性エラストマーを射出成形する方法。この場合も上記(A)の方法と同様にしてガスケット本体6と潤滑性薄膜7との接着性を向上させることができる。

(D) ガスケット本体6を最初に成形し、ついで、その表面に、粉体塗装、ディスパーションあるいは溶液塗装等の方法で潤滑性薄膜7を被着させる方法。

(E) 熱可塑性エラストマーシートに低動摩擦

係数樹脂層を接着剤を用いてラミネートしておき、その後圧縮成形などの方法で成形する方法。

また、特に好ましい製造方法として、次のような低温プラズマ重合による方法が挙げられる。この製造方法では、低温プラズマ重合を用いてガスケット本体6の表面に潤滑性薄膜7を形成する。即ち、ガスケット本体6を、重合により潤滑性薄膜を形成するモノマーガス雰囲気下に置き、高周波電圧の印加により低温プラズマを発生させる。この低温プラズマの作用によって、上記のモノマーから種々の活性種が生じる。これらの活性種が相互に反応して重合が行われ、潤滑性ポリマーが形成される。このポリマーはガスケット本体6の表面に付着堆積し、潤滑性薄膜7が形成されることになる。この方法で最も好ましいモノマーガスは、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエチレン、トリフルオロメタン、ペンタフルオロエタン等のフッ素含有モノマーガスである。

以下、本発明の具体的な実施例および比較例を挙げ、本発明による効果を具体的に説明する。

#### 実施例1～22

加硫ゴム製のガスケット本体6を用い、下記のようなプラズマ重合により、その表面にフッ素系樹脂からなる潤滑性薄膜7を形成した(実施例1～11)。使用した加硫ゴム製ガスケット本体6は、スチレン-ブタジエンゴム(日本エラストマー(株)製の商品名ソルブレイン1204)を用い、これにカーボンブラックHAFを30重量部、イオウ1.5重量部、亜鉛3.0重量部、ステアリン酸0.5重量部、その他加硫促進剤、加硫助剤、酸化防止剤を適量加え、140℃、80分の条件で加硫プレス成形し、打抜いて得たものである。また、その他にイソプレングム(日本合成ゴム(株)製の商品名JSR-IR-2200)を用い、これにカーボンブラックHAFを35重量部、イオウ2.3重量部、亜鉛華5重量部、ステアリン酸2重量部及び加硫促進剤、加硫助剤、酸化防止剤を適量加えて、135℃、30分の条件で加硫プレス成形し、打抜いて得たガスケット本体を用いた。

また、熱可塑性エラストマーを成形して得たガ

スケット本体6を用い、同様に行なった(実施例12～22)。なお、熱可塑性エラストマー製のガスケット本体としては、SEBS系熱可塑性エラストマー(アロン化成(株)製の商品名AR-804)、またはEP系熱可塑性エラストマー(三井石油化学(株)製の商品名ミラストマー5510B)を射出成形して得たものである。

先ず反応容器にガスケット本体6を入れ、系内を真空ポンプで脱気し、1 Torr以下の減圧にする。反応容器はフロー型でも、ベルジャー型でも、またその他の形状でも構わない。十分に脱気した後、フッ素含有分子を気体状で導入して反応容器内を $10^{-3}$ ～ $10$  Torr、好ましくは $10^{-3}$ ～5 Torrの減圧度にする。フッ素含有分子はテトラフルオロメタン、トリフルオロメタン、モノクロロトリフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、モノクロロペンタフルオロエタン、シクロヘプタフルオロブタンのうちから少なくとも一種類を用いる。また、望ましくは、テトラフルオロメタン、トリフルオロメタン、ヘ

キサフルオロメタン、ペンタフルオロエタン、シクロヘプタフルオロブタンのうちから少なくとも一種類を用いる。所定の圧力を保ちながら、高周波をかけて系内にプラズマを発生させる。反応直後より重合して薄膜が形成されるが、減圧度、電圧、モノマー種、モノマー流量によって、必要な潤滑性を示す薄膜を形成するまでの時間は変化する。反応の規定はできない。各実施例において採用した具体的な条件は、第1表および第2表に示した通りである。反応終了後、系内を常圧に戻してからガスケットを取出す。

なお、高周波電圧の印加には、日本高周波(株)製高周波電源SKN-05-P及びマッチングボックスMB-500を電源とし、銅線と銅メッシュを用いた。フッ素含有分子モノマーに用いたテトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエチレン、トリフルオロメタンは、何れも市販されているフレオン14、フレオン116、フレオン23(全て三井フロケミカル(株)製の商品名)をそのまま使用した。

上記実施例で得た夫々のガスケットを用い、第

1図に示したディスプレイザブルシリンジを組立てた。シリンジ外筒1および押子4としては、ポリプロピレン(三菱油化(株)製商品名MG-3D)と、ポリ4-メチルペンテン-1(三井石油化学(株)製の商品名RT-18)を射出成形して得たものを用いた。押子4を上記の表面処理したガスケット5と嵌合した後、外筒1に組込んでシリンジとした。このシリンジについて、押子4を摺動させたときの摺動抵抗を測定した。摺動抵抗の測定は、東洋精機(株)製ストログラフ-Tに圧縮治具を取付け、200mm/秒の押込み速度で測定した。その結果を第1表および第2表に示す。第1表は加硫ゴム製ガスケットの結果を示し、第2表は熱可塑性エラストマー製ガスケットの結果を示している。

比較例として、上記プラズマ重合による表面処理を施さなかったガスケットを用い、同様に組立てたところ、摺動抵抗が大きすぎて外筒に組込むことさえできなかった。

なお、上記実施例で用いた用いたディスプレイザブルシリンジ用ガスケットは全て5mm用であるが、

これに限定するものではない。

第1表

モノマー種	減圧度 [torr]	印加電圧 [V]	時間 [分]	ガスケット 材料	外筒 材料	摺動抵抗 [kg]	備考
実施例1	CF <sub>4</sub>	0.5	100	SBR	PP	0.30	
" 2	"	"	"	"	TPX	0.29	
" 3	"	"	"	IR	PP	0.30	
" 4	"	50	"	SBR	"	0.30	
" 5	"	"	30	"	"	0.26	
" 6	"	100	20	"	"	0.19	
" 7	"	2	"	"	"	0.16	
" 8	CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>	0.5	"	"	"	0.33	
" 9	"	"	10	"	"	0.38	
" 10	CHF <sub>3</sub>	"	20	"	"	0.50	
" 11	"	"	30	"	"	0.43	
比較例1	-	-	-	"	"	組立て不能	プラズマ処理なし
" 2	-	-	-	"	TPX	"	"
" 3	-	-	-	IR	PP	"	"
" 4	CF <sub>4</sub>	15	60	SBR	"	"	プラズマ発生せず

第2表

モノマー種	減圧度 [torr]	印加電圧 [V]	時間 [分]	ガスケット 材 料	外筒 材 料	振動試験 [kg面]	備 考
実施例12	CF <sub>4</sub>	0.1	20	SEBS	PP	0.37	
13	"	0.5	"	"	"	0.27	
14	"	"	30	"	"	0.23	
15	"	1	20	"	"	0.16	
16	"	"	"	"	TPX	0.15	
17	"	0.5	"	EP	PP	0.29	
18	"	1	"	"	"	0.19	
19	CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>	0.5	"	SEBS	"	0.29	
20	"	"	10	"	"	0.34	
21	ClF <sub>3</sub>	"	20	"	"	0.48	
22	"	"	30	"	"	0.40	
比較例5	-	-	-	"	"	組立て不能	プラズマ処理なし
6	-	-	-	EP	"	"	"
7	-	-	-	SEBS	TPX	"	"
8	CF <sub>4</sub>	15	60	"	PP	"	プラズマ発生せず

上記のプラズマ重合により表面処理されたガスケットを切断し、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製 J S M - 8 4 0 ）で被膜の膜厚を測定したところ 0.3 ~ 0.5  $\mu$ m であった。

また、ガスケットと同じ熱可塑性エラストマーから成り、同時にプラズマ重合を行った板を用い、形成された被膜の対鋼動摩擦係数を測定したところ、0.4 であった。そして、同様な板を用いて磨盤目試験を行なった結果、測定値は 100/100 であった。

次に、上記で得たガスケットと、ポリプロピレン（三菱油化（株） M G - 3 D ）を射出成形して製造した外筒 1 および押子 4 を用い、ディスポーザブルシリンジの組立を行なった。なお、ガスケットのピーク径は 13.2 mm、外筒の内径は 13.0 mm とした。その結果、ディスポーザブルシリンジの組立は、潤滑油を用いなくても容易に行なうことができた。

この組立てたディスポーザブルシリンジを、分子量 60 の C<sub>60</sub> を線源として 2.0 Mrad の

## 実施例 23

S E B S 系熱可塑性エラストマー（アロン化成（株）製、商品名 A R - 8 0 4 ）を射出成形して得られたガスケット本体 6 を用い、プラズマ重合によりその表面にフッ素系樹脂を被覆した。フッ素系樹脂の被覆は、第 6 図のプラズマ重合装置を用いて次のように行なった。

まず、モノマーガス容器 10 に入ったモノマーガスは、流量調節弁 11 を通って反応容器 12 に導かれ、更に真空計 13 を経て真空ポンプによって脱気される。反応容器 12 には高周波電源 14 とマッチングボックス 15 が銅メッシュ 16 を介して接続されている。本実施例では、高周波電源 14 として日本高周波（株）製 S K N - 0 5 P を、マッチングボックス 15 には日本高周波（株）製 M B - 5 0 0 を用いた。モノマーガスとしては、テトラフロロメタン（三井フロロケミカル（株）製 フレオン 14 ）を使用した。プラズマ重合を行なう際、系内の圧力は 1 Torr とし、印加電圧 100 V で 20 分間反応させた。

7 線で滅菌した後、22 G の針を装着して生理食塩水（テルモ（株）製 テルモ生食）を 5 ml 吸引し、犬に静脈注射したが、通常の使用が可能であり問題はなかった。

## 実施例 24

プラズマ重合に用いるモノマーとしてヘキサフルオロエタン（三井フロロケミカル（株）製 フレオン 116 ）を使用し、実施例 23 と同様に行なって表面処理されたガスケットを得た。その結果、膜厚の測定及び磨盤目試験は実施例 23 と同じ結果が得られた。対鋼動摩擦係数は 0.5 であった。また、ディスポーザブルシリンジへの組立て、7 線滅菌及び犬への静脈注射も問題はなかった。

## 実施例 25

日本エラストマー（株）製ソルブレン 1204 に対してカーボンブラック HAF を 30 重量部、イオウ 1.5 重量部、亜鉛華 3.0 重量部、ステアリン酸 0.5 重量部、その他加硫促進剤、加硫助剤、酸化防止剤を適量加え、141℃、30 分条件で



加硫プレス成形した後打抜いて得たガスケット本体を用い、実施例23と同様のプラズマ重合による表面処理を行ない、実施例23と同様にして測定及び試験を行なった。

その結果、膜厚測定、基盤目試験及び動摩擦係数測定は実施例23と同じ結果が得られた。また、シリンジの組立て、 $\gamma$ 線滅菌、犬への静脈注射も問題はなかった。

#### 比較例9

実施例23と同様の装置とガスケット材料を用い、条件も同様にして、モノマーガスを導入せずに電圧を印加したが、プラズマは発生しなかった。ガスケット表面に変化はなく、シリンジの組立ては潤滑油なしでは不可能であった。

#### 比較例10

比較例9と同様にして、更に減圧度を0.08 Torrまで高めてプラズマを発生させた。しかしながら、モノマーガス非存在下ではガスケット表面に変化はなく、シリンジの組立ては潤滑油なしでは不可能であった。

材料を用いて、ガスケット材料にポリテトラフルオロエチレンを塗布せずにディスポーザブルシリンジの組立てを行なったが、潤滑油を用いずにはできなかった。また、動摩擦係数は3.0であった。

#### 実施例27

SEBS系エラストマー（アロン化成（株）製 エラストマーAR-804）を使用してピーク径13.2mmの5mmシリンジ用ガスケットを射出成形した。次に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（Pennwalt社製 KYNAR#301F）を、重量比4:1のアセトンとジメチルホルムアミドとの混合溶媒に15重量%溶解してコート剤溶液を調製し、前記ガスケットにディッピングコートした。これを室温で半日、その後60℃で1時間乾燥させてガスケット表面にポリフッ化ビニリデン被膜を形成させた。前記ポリフッ化ビニリデン被膜が形成されたガスケットにポリプロピレン（三菱油化（株）製ポリプロピレンMG-3D）を射出成形して得た押子を取付けて、前記押子と

#### 実施例26

実施例25と同様の加硫SBR製のガスケット材料の全体をイソプロパノールで脱脂した後ポリテトラフルオロエチレンエナメル（ダイキン工業（株）製 ポリフロンタフコートエナメルTC-7400）を第2図に示すようなピーク部分に塗布し、80℃で30分間予備乾燥した後180℃で30分間焼成処理した。このようにして得られたガスケットを用いたディスポーザブルシリンジについて実施例23と同様にして測定及び試験を行なった。ガスケットを切断して走査型電子顕微鏡で測定したところ膜厚は18~25 $\mu$ mであった。また、基盤目試験は100/100、対鋼動摩擦係数は0.1であった。そして、このガスケットと実施例3と同様の外筒及び押子を用いたディスポーザブルシリンジは潤滑油を使用しなくても容易に組立てることができた。また、 $\gamma$ 線滅菌、犬への静脈注射も問題はなかった。

#### 比較例11

実施例26と同様の外筒、押子、ガスケット

同じ材料を射出成形して得た内径13.0mmの5mmシリンジ用外筒に挿入してディスポーザブルシリンジを組立てた。前記ディスポーザブルシリンジは、潤滑用シリコンオイルを用いず組立てることができた。振動抵抗値は押し込み速度200mm/秒で0.25kg重であった。また、前記ポリフッ化ビニリデン被膜が形成されたガスケットを切断して実施例23と同様にして前記被膜の膜厚を測定したところ25~30 $\mu$ mであった。さらに、前記ディスポーザブルシリンジを用い実施例23と同様にして犬に静脈注射をしたところ、通常の使用が可能であり、問題はなかった。また、被膜の剥離は認められなかった。

#### 実施例28

コート剤溶液として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（Pennwalt社製 KYNAR#7201）をアセトンに10重量%溶解したものをを用いた以外は実施例27と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立て、測定を行った。振動抵抗値は0.23kg重、膜厚は20~25 $\mu$ mであ

った。また、犬への静脈注射には通常の使用が可能で、被膜の剥離は認められなかった。

#### 実施例 29

コート剤溶液としてポリフッ化ビニリデン系樹脂 (Pennwalt 社製 KYNAR # 9301) をメチルエチルケトンとアセトンとの等重量混合溶媒に 8 重量% 溶解したコート剤溶液を使用した以外は実施例 27 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立て測定を行った。摺動抵抗値は 0.22 Kg 重、膜厚は 18 ~ 24  $\mu m$  であった。犬への静脈注射には通常の使用が可能で、被膜の剥離は認められなかった。

#### 実施例 30

ガスケット材料として EP 系エラストマー (三井石油化学 (株) 製ミラストマー 5510) を用いた以外は実施例 27 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立て、測定及び犬への静脈注射を行った。その結果は、実施例 27 と同じであった。

#### 実施例 31

実施例 27 と同様のポリフッ化ビニリデン樹脂をエチルアルコールに 5 重量% 溶かそうとしたが溶けなかった。これをコート剤溶液として実施例 27 と同様のガスケットにディッピングコートしようとしたが、粒状物質がガスケット表面に付着するだけで被膜は形成されなかった。

#### 実施例 32

100  $\mu m$  のポリフッ化ビニリデン系樹脂 (Pennwalt 社製 KYNAR # 1120) シート 20 を 180℃ に加熱し、第 7 図に示すような雌型 21 に配置してこれに雄型 22 を挿入し、脱気口 23 から脱気して真空成形することによりガスケットの潤滑性薄膜 7 を得た。この成形物から不必要なバリを取り除き、射出成型型に挿入した。次に SEBS 系エラストマー (アロン化成 (株) エラストマー AR-804) を射出成型型内に射出してインサート射出成形を行い、ピーク径 13.2 mm のガスケットを得た。これを用いて実施例 27 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立てた。その結果、摺動抵抗値は

イソブレンゴム (日本合成ゴム (株) 型 JSR-IR-2200) 100 重量部にカーボンプラック HAF 35 重量部、イオウ 2.3 重量部、亜鉛華 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部を加え、さらに、加硫促進剤、加硫助剤及び酸化防止剤を適量加え 135℃、30 分の条件で加硫プレス成形したものをガスケットとして用いた以外は、実施例 28 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立てた。これを用いて実施例 27 と同様にして測定を行った結果、摺動抵抗値は 0.25 Kg 重、膜厚は 20 ~ 25  $\mu m$  であり、犬への静脈注射は通常の使用が可能であり、被膜の剥離は認められなかった。

#### 比較例 12

コート剤溶液の代わりに、アセトンとジメチルアミドとを 4 : 1 の重量比で混合した溶媒を用いた以外は実施例 27 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立てようとしたが、ガスケットを外筒に組入れることができなかった。

#### 比較例 13

0.30 Kg 重、膜厚は 30  $\mu m$  であった。また、実施例 27 と同様にして犬への静脈注射を行ったところ通常の使用が可能であり、被膜の剥離は認められなかった。

#### 実施例 33

ポリフッ化ビニリデン系樹脂 (Pennwalt 社製 KYNAR # 730) を用い実施例 32 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立て、測定を行った。その結果、摺動抵抗値は 0.28 Kg 重、膜厚は 30  $\mu m$  であった。また、犬への静脈注射は、通常の使用が可能で、被膜の剥離は認められなかった。

#### 実施例 34

SEBS 系エラストマーの代わりに EP 系エラストマー (三井石油化学 (株) 製ミラストマー 5510) を用いた以外は実施例 32 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立て、測定を行った。その結果、摺動抵抗値は 0.30 Kg 重、膜厚は 30  $\mu m$  であった。また、犬への静脈注射は通常の使用が可能であり、また、被膜の剥離は認

められなかった。

#### 比較例 14

実施例 32 と同様のポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる厚さ 500  $\mu\text{m}$  のシートを用い、実施例 32 と同様にしてディスポーザブルシリンジを組立てようとしたが、ガスケットを外筒に組入れることができなかった。

#### 比較例 15

実施例 32 と同様のポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる厚さ 20  $\mu\text{m}$  のシートを用いた以外は実施例 32 と同様にしてガスケットを成形しようとしたが、真空成形においてガスケット先端が敗れ、完全なものは成形できなかった。

#### 実施例 35

第 4 図及び第 5 図に示す 2 色成形法を用いてシリンジを作った。低動摩擦係数樹脂としては高密度ポリエチレン（三菱油化精製：JX20）にポリテトラフルオロエチレン粉末（ダイキン工業精製 M-12）を 20 phn 配合したものを用いた。熱可塑性エラストマーとしてはエチレンプロピレ

ン共重合体系熱可塑性エラストマー（三井石油化学工業精製：ミラストマー 5510）＜硬さ JIS-A：57、圧縮永久歪み（70℃、22 時間）：41%＞を用いた。ガスケット径は 13.2 mm であった。ポリプロピレン（三菱油化精製：MG35）を用いてシリンジ外筒、押子を形成し、ガスケットと組合わせてシリンジを作製した。シリンジ外筒内径は 13.0 mm であった。この結果得られたガスケット及び外筒はポリジメチルシリコン（トーレスシリコン精製：SH200、3000 c s）を用いなくても組立て可能であった。7 線殺菌 2.0 Hr ad 後、針 22 G をつけ薬液を吸収し、犬に筋肉注射を試みたが問題はなかった。

#### 比較例 16

ガスケットとして実施例 35 と同様の熱可塑性エラストマーのみを用いて製造した以外は実施例 35 と同様にしてシリンジを製造し、このガスケットを外筒に組立てようとしたが、シリコンを用いなければ組立て不可能であった。

#### 実施例 36

金型を 200℃ に加熱しておき、ポリフッ化ビニリデン粉末（三菱油化精製 460）と前記実施例 35 で用いた高密度ポリエチレン（粉末タイプ）を 1：1（重量比）に混合し、これを上記金型に粉体塗装した。ついで実施例 35 と同様の熱可塑性エラストマーを射出成形しガスケットを製造した。なお、この低動摩擦係数樹脂層の厚みは約 100  $\mu\text{m}$  であった。これを実施例 35 と同様にして組立て、使用したが問題はなかった。

#### 実施例 37

熱可塑性エラストマー接合面をアルカリ処理することにより接着性を上げたポリフッ化ビニリデンフィルム（100  $\mu\text{m}$ ）を用意した。金型に圧縮成形することにより強付け、その後エアソールタイプエポキシ接着剤を塗布した。実施例 35 と同様に熱可塑性エラストマーを射出成形しガスケットを製造した。実施例 35 と同様に組立て使用したが問題なかった。

#### 比較例 17

実施例 37 のポリフッ化ビニリデンフィルム（100  $\mu\text{m}$ ）の代わりにポリプロピレンフィルム（100  $\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例 37 と同様にしてガスケットを製造した。なおこのポリプロピレンの動摩擦係数は 0.9 であり、ポリフッ化ビニリデンの動摩擦係数は 0.22 であった。これをシリンジ外筒と組立てようとしたが、シリコンを用いずに組立てることは不可能であった。

#### 〔発明の効果〕

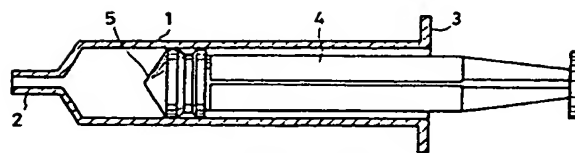
以上詳述したように、本発明によるディスポーザブルシリンジは、潤滑油を使用しなくとも押子の良好な滑動性を得ることができ、潤滑油がシリンジ内容物中に溶け込むといった問題を回避できる。また、本発明はこのディスポーザブルシリンジに適したガスケットと、その好適な製造方法を提供できるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

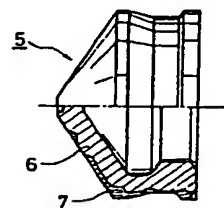
第 1 図は本発明の一実施例になるディスポーザブルシリンジを一部切欠側して示す図、第 2 図本発明の一実施例になるガスケットを一部切欠して

示す図、第3図は本発明によるガスケットの他の実施例を一部切欠して示す図、第4図および第5図は2色射出成形により本発明のガスケットを製造する方法を示す説明図、第6図は本発明のガスケットの製造に用いるプラズマ重合装置の一例を示す図、第7図は本発明のガスケットを製造する他の方法を示す説明図である。

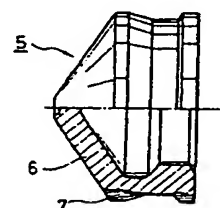
1…外筒、2…ノズル、3…フランジ、4…押子、5…ガスケット、6…ガスケット本体、7…潤滑性薄膜、10…モノマー容器、11…流量計、12…反応器、13…真空計、14…高周波電源、15…マッチングボックス、20…低動摩擦係数シート、21、22…真空成形金型



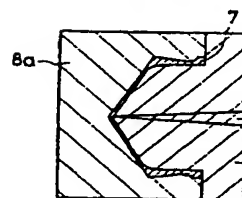
第1図



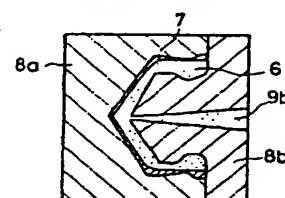
第2図



第3図

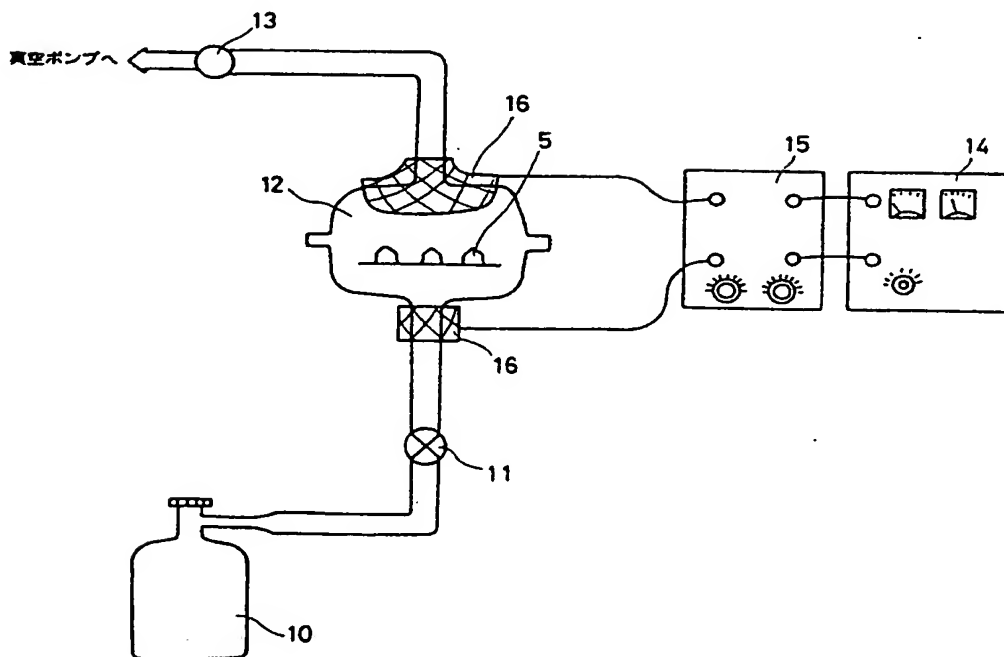


第4図

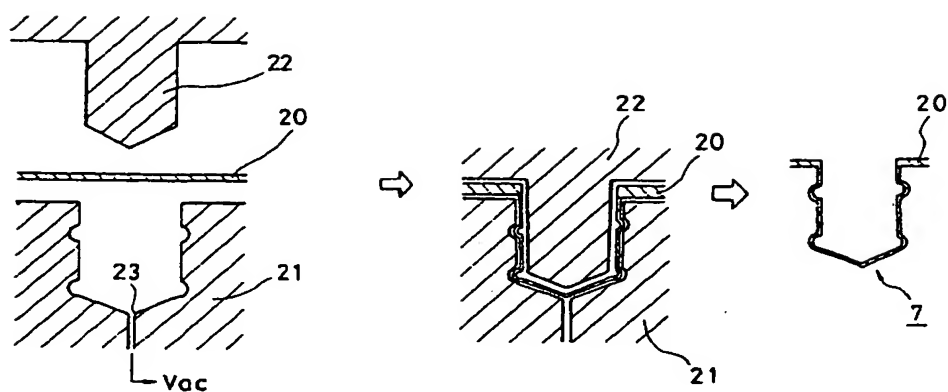


第5図

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第6図



第 7 図